

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 58060582

PUBLICATION DATE : 11-04-83

APPLICATION DATE : 06-10-81

APPLICATION NUMBER : 56158141

APPLICANT : ASAHI GLASS CO LTD;

INVENTOR : TAKAHATA MITSUO;

INT.CL. : H01L 41/18 C04B 35/00 H01B 3/12

TITLE : PIEZO-ELECTRIC CERAMICS

ABSTRACT : PURPOSE: To produce the piezo-electric ceramics useful as the conversion element of electric machine at high frequency by a method wherein the ceramic system is provided with large coupling coefficient of electric machine, small dielectric constant, large frequency constant, small even and minute diameter of crystal particles to be easily polarized and provided with the piezo-electric characteristics.

CONSTITUTION: The unit is a piezo-electric ceramic represented by a constitutional formula of $(\text{Na}_{1-x}, \text{Li}_x)_z(\text{Nb}_{1-y}, \text{Sb}_y)\text{O}_3$ (1) with the composition values of x, y, z within the scope of $0.03 \leq x \leq 0.14$, $0.001 \leq y \leq 0.03$, $0.980 \leq z < 1$. For example, the specified amounts of constituent materials such as Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_6 , Sb_2O_3 are weighed and mixed with one another to calcine the mixture for 2-8hr at $800-1,000^\circ\text{C}$. The calcined mixture is crushed and formed into moldings to be sintered at $1,130-1,300^\circ\text{C}$ producing the ceramics by means of polarization subject to specified processing, thereby obtaining piezo-electric characteristics.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

P104-EP

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑩ 特許出願公開
昭58—60582

⑤ Int. Cl.³
H 01 L 41/18
C 04 B 35/00
H 01 B 3/12

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7131—5F
6375—4G
7216—5E

③ 公開 昭和58年(1983)4月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 圧電性磁器

② 特 願 昭56—158141

② 出 願 昭56(1981)10月6日

⑦ 発 明 者 結城正記
横浜市神奈川区三枚町543

⑦ 発 明 者 高島満夫

横浜市緑区東本郷町885—129

⑦ 出 願 人 旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

⑦ 代 理 人 弁理士 元橋賢治 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

圧電性磁器

2. 特許請求の範囲

1. $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_2(\text{Nb}_{1-y}\text{Sby})\text{O}_3$ で示される組成で構成され、 $0.03 \leq x \leq 0.14$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.03$ 、 $0.980 \leq z < 1$ の範囲内の組成を有する圧電性磁器。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電気機械結合係数が大きく、誘電率が小さく周波数定数が大きく、さらに結晶粒子径が小さくて均一で微細な磁器組織を持ち、かつ圧電性を得るのに必要な分極処理が容易である、高周波での電気機械変換素子として有用な圧電性磁器に関する。

従来、圧電性磁器としてチタン酸バリウム系磁器、ジルコン・チタン酸鉛系磁器が知られている。特にジルコン・チタン酸鉛系磁器は電気機械結合係数 (K)、誘電率 (ε) が大きく、電気機械変換素子として多方面で実用されている。

ところで最近電子回路の発達から高周波域特に数 MHz 以上で使用できる電気機械変換素子の出現が強く要望されている。従来のチタン酸バリウム系磁器、ジルコン・チタン酸鉛系磁器では誘電率が大きい為にかかる高周波域では損失が大きくなる。又、周波数定数が小さい為にかかる高周波域で実用する場合、素子の厚みを極く薄くする等非常な小寸法の素子とすることが必要となり、実用上良好な結果を得ていない。

これらの点を解決する組成物として NaNbO_3 — LiNbO_3 系固溶体が見出されている。これらの組成物は誘電率が小さく、周波数定数が大きい特徴を有している。しかし、これらの組成物は磁器組織として微細で均一なものが得難い。すなわち、焼結に適する温度範囲が狭く、かつ異状粒成長が起きやすく、結晶粒子径が大きかつ不均一となりさらに気孔を多く残存させる。

ところで高周波域では、これらの磁器組織の不均一性は電気機械変換素子としての性能を著しく低下させ、さらに結晶粒子径が大きいと

し、6 KV/mm のある直流電圧を20分間印加して分極処理を施した。このとき、分極処理を施した磁器の全数と、その内、分極処理中に絶縁破壊による破損が起きなかつた磁器の数を計数し、いわゆる分極成功率を測定した。

分極した試料を24時間放置した後、圧電特性を評価する為、径方向振動における電気機械結合係数(Kp)及び周波数定数(NP:共振周波数×直径)を測定した。測定はI.R.E.の標準回路の方法に従い、Kpの算出は共振及び反共振周波数から算出した。さらに、誘電率(ϵ/ϵ_0)を1 KHzの周波数で測定した。第1表に、この様にして得られた種々の組成の試料における特性を一般式(Na_{1-x}, Li_x)₂(Nb_{1-y}, Sb_y)O₃におけるx, y及び ϵ の値と共に示した。

なお、分極成功率は、分数の形で表わし、分母に分極処理を施した磁器の数、分子には、その内絶縁破壊による破損が起きなかつた磁器の数を示した。

又、誘電率、電気機械結合係数は、これら分

極処理において破損が起きなかつた磁器内での平均値で示した。

表1で・印で示したものは、比較例である。第1表に示した試料は全て比重は真比重の97%以上であり、又周波数定数は355-377 (KHz・m)の範囲にある。

第1表及び上記の特性から明らかな様に、本発明による圧電性磁器は結晶子径が小さく均一であり、かつ分極処理における破損が少く、さらに大きい電気機械結合係数(Kp)を有し、誘電率(ϵ/ϵ_0)が小さいという特徴を有し、さらに周波数定数が大きいので高周波での電気機械変換子用の圧電性磁器として好適である。

表 1

試料	X	Y	Z	焼成温度 °C	結晶粒子径 μ	分極成功率	誘電率 ϵ/ϵ_0	結合係数 Kp
1	0.05	0.005	1.0	1280	1-6	5/9	130	0.202
2	"	"	0.998	1270	1-6	8/9	129	0.202
3	"	"	0.995	1250	1-6	12/12	135	0.205
4	"	"	0.990	1230	1-8	11/12	138	0.198
5	"	"	0.980	1210	1-4	7/9	145	0.190
6	0.12	0.005	1.0	1210	1-6	7/9	112	0.233
7	"	"	0.998	1200	1-6	10/12	117	0.241
8	"	"	0.995	1190	1-8	12/12	125	0.248
9	"	"	0.990	1170	1-6	10/12	130	0.228
10	"	"	0.980	1150	1-4	7/9	133	0.217
11	0.09	0.005	0.990	1190	3-8	9/9	137	0.211
12	0.14	0.005	0.995	1190	1-6	8/9	131	0.220
13	0.05	0.005	0.990	1270	3-8	6/9	154	0.197

試料	X	Y	Z	焼成温度 °C	結晶粒子径 μ	分極成功率	誘電率 ϵ/ϵ_0	結合係数 Kp
14	0.05	0.001	0.990	1210	3-8	9/9	133	0.192
15	0.12	0.001	0.995	1170	3-8	9/9	107	0.257
16	0.09	0.001	0.990	1190	3-8	8/9	122	0.195
17	0.05	0.001	1.0	1270	3-10	4/9	130	0.185
18	"	"	0.998	1260	1-8	6/9	127	0.187
19	"	"	0.990	1250	1-8	7/9	130	0.183
20	"	"	0.980	1210	1-8	7/9	134	0.180
21	0.14	0.001	1.0	1190	3-10	5/9	125	0.189
22	"	"	0.998	1180	3-10	8/9	133	0.197
23	"	"	0.990	1170	1-8	9/9	134	0.191
24	"	"	0.980	1150	1-6	6/9	146	0.180
25	0.05	0.005	0.990	1230	3-10	7/9	179	0.147
26	0.12	0.003	0.995	1210	3-10	8/9	153	0.194

№	X	Y	Z	焼成温度 ℃	結晶粒子径 μ	分極成功率	誘電率 ε/ε ₀	結合係数 Kp
27	0.09	0.03	0.990	1210	3-10	7/9	185	0.155
28	0.03	0.03	1.0	1250	3-8	3/9	188	0.118
29	"	"	0.998	1240	3-8	5/9	195	0.137
30	"	"	0.990	1230	1-8	7/9	194	0.122
31	"	"	0.980	1210	1-6	5/9	196	0.125
32	0.14	0.03	1.0	1210	3-8	4/9	175	0.139
33	"	"	0.998	1200	3-8	6/9	183	0.137
34	"	"	0.990	1170	1-8	7/9	181	0.133
35	"	"	0.980	1150	1-6	5/9	192	0.127

とが素子としての強度、特にかかる高周波用として必要な小寸法での強度を極めて低下させ、これらのことが実用上大きな障害となつてゐる。

これらの点を解決する方法として特殊な製造方法、例えばホットプレス法による焼結等が見出されているが、それでも焼結温度等の条件範囲は狭くて充分な結果は得られず、かつ製造方法を複雑にすることから実用上好ましくない。

又、 $\text{NaNbO}_3\text{-LiNbO}_3$ 系磁器は、圧電性を得るのに必要な分極処理において、従来のチタン酸バリウム系磁器およびジルコン・チタン酸鉛系磁器と比較して2倍又はそれ以上の高い印加電圧を必要とする為、分極処理中にかかる磁器が絶縁破壊の為、破損する確率が大きく、実用上大きな障害となつてゐた。

本発明は上記の様な従来のものの欠点を除去し、高周波用電気機械変換子として利用できる全く新しい圧電性磁器を提供するものである。即ち、本発明は一般式 $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_2(\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y)\text{O}_5$ (1) で示され x, y の値が $0.03 \leq x \leq$

$0.14, 0.001 \leq y \leq 0.03, 0.980 \leq z < 1$ の範囲の組成を有する圧電性磁器である。

本発明による圧電性磁器は、通常の焼成方法によつて結晶粒子径の小さい、均一微細な磁器組織が得られかつ、分極処理における破損が少くさらに電気機械結合係数が大きく、誘電率が小さく周波数定数が高い特徴を有し、高周波域特に数MHz以上での電気機械変換素子として実用するに好適な材料である。

本発明における組成限定の理由は $x < 0.03$ では分極処理に要する印加電圧が極めて大きくなり、実用に供することは難しい。他方 $x > 0.14$ では単一相からなる焼結体が得られず混相となり、所定の圧電特性を示さない。又、 $y < 0.001$ では焼結が極めて進みやすく焼結過程において結晶粒の成長が進展して結晶粒子径が 1.0μ を超えて、さらに異常粒成長を起す為通常の焼成方法では均一な磁器組織が得られない。他方 $y > 0.03$ では、 $y < 0.001$ と同様に均一な磁器組織が得られない。 $z = 1$ では、

十分な密度の焼結体を得る為、高い焼結温度が必要で、かつ分極処理において、高電圧印加中に磁器が絶縁破壊によつて破損することが多い。

$0.98 \leq z < 1$ では十分な密度の焼結体を得るのに必要な焼結温度が $z = 1$ に比較して $10 \sim 70^\circ\text{C}$ 程度低く、かつ、分極処理における磁器の破損が少ない。 $z < 0.98$ では十分な密度を得るのに必要な焼結温度がさらに低い均一な磁器組織が得られない。

本発明の圧電性磁器を製造するには、例えば $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Sb}_2\text{O}_3$ の様な成分原料を所定量、秤量、混合しその混合物を $800 \sim 1,000^\circ\text{C}$ で2～8時間仮焼する。仮焼物を粉碎後、成形し、次いで成形物を $1,130 \sim 1,300^\circ\text{C}$ で焼結して磁器を得る。この磁器に所定の方法で分極処理を施し、圧電特性を持たせる。

実施例

出発原料粉末として $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5,$

Sb_2O_3 を用いた。純度は炭酸塩で99.5%以上 $\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Sb}_2\text{O}_3$ は共に99.9%以上である。

これらの原料を所定量、秤量し、エタノールによるボールミルで湿式混合した後混合物を乾燥した。得られた混合粉末を $850 \sim 900^\circ\text{C}$ で4時間空気中で仮焼した。得られた仮焼物を粉砕後厚さ2mm、直径25mmの円板に $500 \sim 600 \text{ kg/cm}^2$ の圧力で加圧成形した。この円板試料を 1150°C をいし 1280°C のある温度で空気中で焼結させた。得られた磁器の密度、庫比重を測定し、又磁器組織の観察によつて結晶粒子径の測定を行つた。磁器組織の観察は、まず得られた円板磁器の円面を鏡面研磨し、次にこの面を $1,050^\circ\text{C}$ で15分間程度空気中加熱することにより熱エッチさせ、この面を顕微鏡観察する方法によつて行つた。

次に圧電特性については、得られた円板磁器を厚さ1mm、直径18mmの円板に成形研磨し、この円板の両面にAg電極を焼きつけて 100°C のシリコンオイル中に入れて両電極間に5ない